

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



4  
J1046 U.S. PRO  
J10/054558  
01/22/02

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 101 03 026.6

**Anmeldetag:** 24. Januar 2001

**Anmelder/Inhaber:** Bayer AG, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Schutzüberzug mit zweischichtigem Beschichtungs-  
aufbau

**IPC:** C 09 D, C 08 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-  
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 26. November 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Dzierzon

**Schutzüberzug mit zweischichtigem Beschichtungsaufbau**

Die Erfindung betrifft Schutzüberzüge mit mindestens zweischichtigem Beschichtungsaufbau, wobei die erste Beschichtung einen Haftvermittler auf Basis eines Alkoxysilylgruppen enthaltenen Zweikomponenten-Polyurethanbindemittels und die zweite Beschichtung eine anorganische Beschichtung enthält, ein Verfahren zur Herstellung dieser Schutzüberzüge und deren Verwendung.

Kunststoffe sind äußerst vielseitige Werkstoffe mit einer Reihe von wünschenswerten Eigenschaften. Ein Nachteil dieser Werkstoffe ist jedoch beispielsweise ihre Empfindlichkeit gegenüber mechanischer Beschädigung an der Oberfläche oder gegenüber Chemikalien, wie Lösemittel.

Eine Methode, die Oberfläche von Kunststoffen vor solchen Beschädigungen zu schützen, besteht im Auftragen einer geeigneten Beschichtung auf das Kunststoff-Substrat. Die Zusammensetzung der Beschichtung ist in erster Linie davon abhängig, ob die Oberfläche eher vor mechanischer Beschädigung, Strahlung, der Einwirkung von Chemikalien oder weiteren Umwelteinflüssen (z.B. Verschmutzung, etc.) geschützt werden soll. Transparente Kunststoffe, wie z.B. Polycarbonat, sind gegenüber einer oberflächlichen mechanischen Beschädigung besonders empfindlich. Von daher sind zahlreiche Beschichtungsmaterialien bekannt, die insbesondere Polycarbonate effektiv vor mechanischer Beschädigung schützen. Dies sind im wesentlichen organisch modifizierte, anorganische Beschichtungen, die meist kondensations- oder UV-härtend sind. Beispiele finden sich in J. Sol-Gel Sci. Techn. 1998, 11, 153-159, Abstr. 23<sup>rd</sup>, Annual Conference in Organic Coatings, 1997, 271-279, EP-A 0 263 428, DE-A 29 14 427 und DE -A43 38 361.

Der Auftrag von diesen anorganischen Beschichtungen ist jedoch oft mit dem Problem verbunden, dass die Haftung zwischen Kunststoff und Beschichtung unzureichend ist. Um dennoch eine ausreichende Haftung zu erhalten, sind im Stand der Technik bereits eine Reihe von Methoden beschrieben. Als physikalische Methoden

sind beispielsweise die Plasma- oder Coronabehandlung zu nennen, als chemische Methode kommt z.B. die Verwendung eines Haftvermittlers (Primer) in Frage.

5 Mehrschichtige Beschichtungsaufbauten werden beispielsweise in der EP-A 0947520 (Beispiel 12) und in der WO 98/46692 (Beispiele A und B) oder in Surface and Coatings Technology, 1999, 112, 351-357 beschrieben.

Viele Haftvermittler reagieren sowohl mit der Kunststoffoberfläche als auch mit der Beschichtung und es werden (kovalente) chemische Bindungen gebildet. Im Falle 10 von Polycarbonaten als Substrat werden z.B. Aminosilane, wie Aminopropyltrialkoxysilane (DE-A 19 858 998) eingesetzt. Dabei reagiert die Aminogruppe mit der Polycarbonatoberfläche und die Alkoxyethylreste mit der organisch modifizierten, siliziumhaltigen anorganischen Beschichtung. Diese N-H-funktionellen Haftvermittler haben jedoch den Nachteil, dass das Polycarbonat durch die basische Stickstofffunktion erheblich geschädigt wird, was sich z.B. optisch durch eine deutliche Gelbfärbung bemerkbar macht. Ein weiterer Nachteil ist, dass sich die Haftung der anorganischen Beschichtung bei Auslagerung in Wasser, insbesondere warmem Wasser, rasch vermindert. Der Film wird beispielsweise trüb, es kommt zur Blasenbildung 15 und schließlich kommt es zur vollständigen Ablösung des Filmes.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Bereitstellung von Schutzüberzügen insbesondere für polymere Untergründe um diese vor mechanischer Beschädigung und/oder Umwelteinflüssen, wie beispielsweise UV-Licht oder Verschmutzung zu schützen und die zuvor genannten Nachteile, z.B. optische Beeinträchtigungen 25 oder eine unzureichende Bewitterungsstabilität, nicht aufweisen.

Es wurde nun gefunden, dass Schutzüberzüge mit mindestens zweischichtigem Beschichtungsaufbau, wobei die erste Beschichtung aus einem Alkoxyethylgruppen enthaltenen Zwei-Komponenten-Polyurethan-Haftvermittler und die zweite Beschichtung beispielsweise aus einer anorganischen Beschichtung bestehen kann, Substrate, 30

insbesondere polymere Substrate, wirksam vor mechanischer Beschädigung und/oder Strahlenschädigung und/oder Verschmutzung schützen können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Schutzüberzug enthaltend mindestens 5 einen zweischichtigen Beschichtungsaufbau, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Beschichtung aus einem Alkoxysilylgruppen enthaltenen Zweikomponenten-Polyurethan-Haftvermittler (Primer) und die zweite Beschichtung aus einer anorganischen oder organischen Beschichtung oder einer anorganisch-organischen Hybridbeschichtung besteht.

10

Als erste Schicht des erfindungsgemäßen Schutzüberzugs sind Zweikomponenten-Polyurethan-Haftvermittler enthaltend

I) eine Härterkomponente (A), enthaltend ein Additionsprodukt aus

15

mindestens einem organischen Polyisocyanat (B) mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,5 bis 5,0 und einen Isocyanatgehalt von 8 bis 27 Gew.-% und

20

einem Alkoxy silan (C) mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe der allgemeinen Formel (I)



in welcher

25

Q eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe, bevorzugt OH, SH oder NHR<sub>1</sub>, wobei R<sub>1</sub> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppe oder C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe oder für -Z-SiX<sub>a</sub>Y<sub>3-a</sub> steht,

30

Z eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylengruppe, bevorzugt eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppe,

X eine hydrolysierbare Gruppe, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkoxy,

Y gleiche oder verschiedene C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen und

5

a eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet,

und

10 II) ein gegenüber Isocyanatgruppen reaktives Lackharz (D), geeignet.

Das Verhältnis der gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen des Lackharzes (D) zu den Isocyanatgruppen des Härters (A) liegt zwischen 0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt zwischen 0,7 : 1 bis 1,3 : 1.

15

Das in der Härterkomponente (A) enthaltende Polyisocyanat (B) weist bevorzugt eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,3 bis 4,5 und bevorzugt einen Isocyanatgruppen-Gehalt von 11,0 bis 24,0 Gew.-% auf. Der Gehalt an monomeren Diisocyanaten ist kleiner 1 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,5 Gew.-%.

20

Das Polyisocyanat (B) besteht aus mindestens einem organischen Polyisocyanat mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen.

25

Es handelt sich bei den Polyisocyanaten bzw. Polyisocyanatgemischen (B) um beliebige, durch Modifizierung einfacher aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Diisocyanate hergestellte, aus mindestens zwei Diisocyanaten aufgebaute Polyisocyanate mit Uretdion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Imino-oxadiazindion- und/oder Oxadiazintronstruktur, wie sie beispielsweise in *J. Prakt. Chem.* **336** (1994) 185 – 200 und in der DE-A 16 70 666, DE-A 19 54 093, DE-A 24

30

14 413, DE-A 24 52 532, DE-A 26 41 380, DE-A 37 00 209, DE-A 39 00 053 und DE-A 39 28 503 oder in der EP-A 336 205, EP-A 339 396 und EP-A 798 299 beispielhaft beschrieben sind.

- 5 Geeignete Diisocyanate zur Herstellung solcher Polyisocyanate sind beliebige durch Phosgenierung oder nach phosgenfreien Verfahren, beispielsweise durch thermische Urethanspaltung, zugängliche Diisocyanate des Molekulargewichtsbereichs 140 bis 400 mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie z. B. 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 2-
- 10 1-Methyl-1,5-diisocyanatopentan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)isocyanato-methylcyclohexan, Bis-(isocyanatomethyl)-norbornan, 1,3- und 1,4-Bis-(1-isocyanato-1-methylethyl)-benzol (TMXDI), 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (TDI), 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), 1,5-Diisocyanatonaphthalin oder beliebige Gemische solcher Diisocyanate.
- 15
- 20 Bevorzugt handelt es sich bei den Ausgangskomponenten (B) um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen.
- Ganz besonders bevorzugte Ausgangskomponenten (B) sind Polyisocyanate bzw.
- 25 Polyisocyanatgemische mit Biuret- oder Isocyanuratstruktur auf Basis von HDI, IPDI und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.
- 30 Geeignete Alkoxy silane (C) mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven funktionellen Gruppen der allgemeinen Formel (I) sind beispielsweise Hydroxymethyltri(m)-ethoxysilan und Alkoxy silylverbindungen mit sekundären Aminogruppen oder Mercaptogruppen. Beispiele für sekundäre Aminoalkoxy silane sind N-Methyl-3-amino-

propyltri(m)ethoxysilan, N-Phenyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, Bis-(gamma-trimethoxysilylpropyl)amin, N-Butyl-3-aminopropyltri(m)ethoxysilan, N-Ethyl-3-aminoisobutyltri(m)ethoxysilan oder N-Ethyl-3-aminoisobutylmethyldi(m)ethoxysilan sowie die analogen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy silane.

5

Ebenfalls im Sinne der Erfindung geeignete Alkoxy silane (C) sind aminofunktionelle Alkoxy silylverbindungen, die gemäß der Lehre der US-A 5 364 955 durch die Umsetzung von Aminosilanen der zuvor genannten allgemeinen Formel (I), in welcher R<sub>1</sub> = H ist, mit Malein- oder Fumarsäureestern der allgemeinen Formel (II)

10



in welcher

15

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> für gleiche oder verschiedene (Cyclo)-Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen,

erhalten werden.

20

Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind Maleinsäuredimethyl-ester und Maleinsäurediethylester.

25

Weitere Beispiele für Alkoxy silane (C) mit einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven funktionellen Gruppe der allgemeinen Formel (I) sind 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropyltriethoxysilan. Bevorzugte Alkoxy silane (C) sind N-Butyl-3-aminopropyltri(m)ethoxysilan und 3-Mercapto-propyltri-(m)ethoxysilan.

30

Zur Herstellung des Härters (A) können selbstverständlich auch Mischungen der genannten Alkoxy silane (C) der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden. Beispielsweise sind Mischungen von Alkoxy silanen (C), die die gleiche gegenüber Isocyanat-

gruppen reaktive funktionelle Gruppe Q, aber unterschiedliche hydrolysierbare Gruppen X enthalten, möglich. Geeignet sind auch Mischungen, die Alkoxsilane (C) der allgemeinen Formel (I) mit verschiedenen funktionellen Gruppen Q enthalten.

5

Die Modifizierung der Polyisocyanatkomponente (B) mit Alkoxsilanen (C) erfolgt in einem molaren NCO/Q-Verhältnis von 1 : 0,01 bis 0,75, bevorzugt in einem molaren NCO/Q-Verhältnis von 1 : 0,05 bis 0,4, wobei Q die in der allgemeinen Formel (I) angegebene Bedeutung hat.

10

Prinzipiell ist es natürlich auch möglich, Polyisocyanate in einem höheren molaren Verhältnis oder sogar vollständig, d.h. entsprechend bis zu einem NCO/Q-Verhältnis von 1 : 1, mit den in der erfundungsgemäßen Verwendung eingesetzten aminofunktionellen Alkoxsilylverbindungen (Q = NH) umzusetzen.

15

Als gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Lackharze (D) sind Polyhydroxylverbindungen, wie beispielsweise tri- und/oder tetrafunktionelle Alkohole und/oder die üblichen Polyetherpolyole, Polyesterpolyole und/oder Polyacrylatpolyole geeignet.

20

Prinzipiell sind als Reaktionspartner (D) für den Härter (A) auch Lackbindemittel oder Lackbindemittelkomponenten mit anderen gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen als Hydroxylgruppen geeignet. Hierzu zählen beispielsweise auch Polyurethane oder Polyharnstoffe, die aufgrund der in den Urethan- bzw. Harnstoffgruppen vorliegenden aktiven Wasserstoffatome mit Polyisocyanaten vernetzbar sind.

25

Geeignete Reaktionspartner (D) sind beispielsweise auch Polyamine, deren Aminogruppen blockiert sind, wie z.B. Polyketimine, Polyaldimine oder Oxazolane, aus denen unter dem Einfluß von Feuchtigkeit freie Aminogruppen und, im Falle der Oxazolane, freie Hydroxylgruppen entstehen, die mit den Polyisocyanatgemischen abreagieren können. Bevorzugte Lackharze (D) sind Polyacrylatpolyole und Polyesterpolyole.

30

In dem 2-K-PUR-Bindemittel kommen die Polyisocyanat- und/oder Bindemittelkomponenten im allgemeinen in mit Lösungsmitteln verdünnter Form zum Einsatz. Bei diesen Lösungsmitteln handelt es sich beispielsweise um Butylacetat, Ethylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat, Toluol, 2-Butanon, Xylol, 1,4-Dioxan, Diacetonalkohol, N-  
5 Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder beliebige Gemische solcher Lösungsmittel. Bevorzugte Lösungsmittel sind Butylacetat, 2-Ethylacetat und Diacetoalkohol.

Dem lösemittelhaltigen 2-K-PUR-Bindemittel können gegebenenfalls als weitere  
10 Komponenten, die in der Beschichtungstechnologie üblichen Hilfsstoffe zugesetzt werden. Übliche Hilfsstoffe sind alle zur Herstellung von Lacken und Farben bekannten Zusatzstoffe, wie z.B. anorganische oder organische Pigmente, Lichtschutzmittel, Lackadditive, wie Dispergier-, Verlauf-, Verdickungs-, Entschäumungs- und andere Hilfsmittel, Haftmittel, Fungizide, Bakterizide, Stabilisatoren oder Inhibitoren  
15 und Katalysatoren. Es können selbstverständlich auch mehrere der genannten Hilfsstoffe zugegeben werden.

Die zweite Beschichtung des erfindungsgemäßen Schutzüberzugs besteht aus einer anorganischen oder organischen Beschichtung oder aus einer anorganisch-organischen Hybridbeschichtung.  
20

Geeignete anorganische Beschichtungen sind beispielsweise rein anorganische Lacksysteme oder auch organisch modifizierte anorganische Lacksysteme oder aber auch über ein Plasmaverfahren abgeschiedene Schichten (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_3$ ,  $\text{TiC}$ ).  
25

Unter rein anorganischen Lacksystemen sind z.B. solche über den Sol-Gel Prozeß hergestellte Beschichtungen zu verstehen, die aus Monomerbausteinen aufgebaut sind, welche keine organischen Gruppen tragen, die bei gegebener Anwesenheit und idealem Netzwerkaufbau als Bestandteile im Netzwerk verbleiben könnten.

Bei derartigen Monomerbausteinen handelt es sich z.B. um Teraalkoxysilane, wie Tetra(m)ethoxysilan oder auch um Metallkoxide wie Aluminium-, Titan- oder Zirkoniumalkoxid.

- 5      Ferner können solche anorganischen Lacksysteme natürlich auch anorganische Füllstoffpartikel, wie z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$  enthalten.

- 10     Unter organisch modifizierten anorganischen Lacksystemen sind z.B. solche über den Sol-Gel-Prozeß hergestellte Beschichtungen zu verstehen, die aus Monomerbausteinen aufgebaut sind, welche organische Gruppen tragen, die als Bestandteile im sich bildenden Netzwerk verbleiben. Diese organischen Gruppen können funktional oder nicht-funktional sein.

- 15     Bei Monomerbausteinen mit nicht-funktionalen organischen Gruppen handelt es sich z.B. um Alkylalkoxysilane, beispielsweise Methyltri(m)ethoxysilan, Arylalkoxysilane wie Phenyltri(m)ethoxysilan oder aber auch um Carbosilanverbindungen, wie sie z.B. in der US-A 5679755, US-A 5677410, US-A 6005131, US-A 5880305 in der oder EP-A 947520 beschrieben sind.

- 20     Bei Monomerbausteinen mit funktionalen organischen Gruppen handelt es sich z.B. um Vinyl-, Acryl- oder aber auch um Methacrylgruppen-haltige Alkoxy silane, wie beispielsweise Vinyltri(m)ethoxysilan, Acryloxypropyltri(m)ethoxysilan oder Methacryloxypropyltri(m)ethoxysilan, sowie um Epoxy-funktionelle Alkoxy silane, wie Glycidyloxypropyltri(m)ethoxysilan oder auch um NCO-funktionelle Alkoxy silane, wie 3-Isocyanatopropyltri(m)ethoxysilan.

Mit derartigen Monomerbausteinen ist es unter anderem möglich, ein quervernetzendes, organisches Polymersystem neben dem bestehenden oder sich bildenden anorganischen Netzwerk aufzubauen.

Unter funktionellen organischen Gruppen sind aber auch solche zu verstehen, die nicht notwendiger Weise für den Aufbau einer organischen Quervernetzung dienen, beispielsweise Halogene, Säuregruppen, Alkohol- oder Thiolgruppen.

- 5      Als organische Beschichtungen sind z.B. Polyurethan- oder auch Alkyharz-Lacksysteme geeignet.

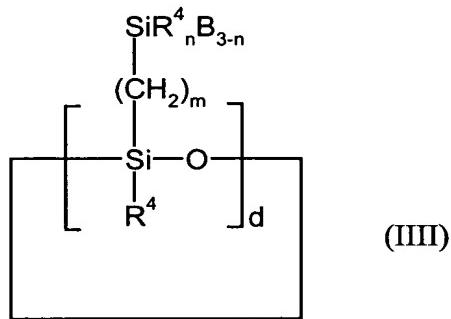
Ein allgemein bekanntes Verfahren zur Herstellung anorganischer Sol-Gel-Lacke ist der Sol-Gel-Prozess, wie er von C. J. Brinker und W. Scherer in „Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York (1990) ausführlich beschrieben wird. Ebenfalls geeignet sind Sol-Gel Lacke mit hoher mechanischer Beständigkeit, wie sie beispielsweise in der US-A 4 624 870, US-A 3 986 997, US-A 4 027 073 EP-A 358 011, US-A 4 324 712, WO 98/52992 oder in der WO 94/06 807 beschrieben werden.

15     Anorganisch-organische Hybridbeschichtungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie sowohl über ein organisches Polymersystem als auch über ein anorganisches Polymersystem verfügen. Diese können durch Kombination von anorganischen und organischen Beschichtungen erhalten werden und können nebeneinander oder verknüpft vorliegen. Mögliche anorganisch-organische Hybridbeschichtungen sind beispielsweise solche, in denen eine organische Polymermatrix durch Zusatz oder Einbau anorganischer Bausteine modifiziert ist. Anorganische Bausteine können beispielsweise Kieseloldispersionen in Wasser oder in organischen Lösemitteln sein und/oder Hydrolysate von (organofunktionellen) Alkoxy silanen.

25     Über die Eigenschaften der jeweiligen Beschichtung werden wesentliche Eigenschaften des Schutzüberzugs, wie beispielsweise Kratz- und Abriebbeständigkeit, Strahlenschutz sowie Hydrophobie und/oder Oleophobie, bestimmt.

30     Bevorzugt sind anorganische Beschichtungen oder anorganisch-organische Hybridbeschichtungen. Besonders bevorzugt sind organisch modifizierte, anorganische Be-

schichtung, beispielsweise kondensationsvernetzende Lackbindemittel, die mindestens ein multifunktionelles, cyclisches Carbosiloxan der allgemeinen Formel (III),



5 in welcher

R<sup>4</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe und/oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe, wobei R<sup>1</sup> innerhalb des Moleküls gleich oder ungleich sein kann,

10 B für ein Rest ausgewählt aus der Gruppe OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-Acyloxy, bevorzugt OH, Methoxy oder Ethoxy steht,

d 3 bis 6, bevorzugt 4,

15 n 0 bis 2 und

m 2 bis 6 ist,

und/oder dessen (Teil)kondensationsprodukt enthalten.

20

Solche Bindemittel sind beispielsweise in der US-A 6 005 131 (Beispiele 6-9), WO 98/52992 (Beispiele 1-2) und EP-A 947 520 (Beispiele 1-9 und 11-14) beschrieben.

25

Der anorganischen oder organischen Beschichtung oder der anorganisch-organischen Hybridbeschichtung können gegebenenfalls als Komponenten, die in der Beschichtungstechnologie üblichen Hilfsstoffe zugesetzt werden. Übliche Hilfsstoffe sind alle

zur Herstellung von Lacken und Farben bekannten Zusatzstoffe, wie z.B. anorganische und/oder organische Pigmente, Lichtschutzmittel, Lackadditive, wie Dispergier-, Verlauf-, Verdickungs-, Entschäumungs- und andere Hilfsmittel, Haftmittel, Fungizide, Bakterizide, Stabilisatoren oder Inhibitoren. Es können selbstverständlich auch mehrere der genannten Hilfsstoffe zugegeben werden.

Der Zusatz von Lichtschutzmitteln ist insbesondere dann bevorzugt, wenn der zu schützende polymere Untergrund als solches lichtempfindlich ist. Dies ist beispielsweise bei Polycarbonaten der Fall. In diesem Fall werden der anorganischen Beschichtung organische und/oder anorganische Lichtschutzmittel in einer Menge zugesetzt, die zum Schutz des Polycarbonats nötig ist. Geeignete organische Lichtschutzmittel sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Tinuvin® UV-Absorber (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim) erhältlich.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des Schutzüberzugs, dadurch gekennzeichnet, dass auf einem Substrat in einem ersten Schritt ein Alkoxsilylgruppen enthaltener Zweikomponenten-Polyurethan-Haftvermittler (Primer) und in einem zweiten Schritt eine anorganische oder organische Beschichtung oder anorganisch-organischen Hybridbeschichtung aufgebracht wird und gegebenenfalls in einem weiteren Schritt eine dritte Beschichtung darauf appliziert wird.

Die dritte Beschichtung ist besonders für Schutzüberzüge geeignet, die in der zweiten Beschichtung ein organisches oder anorganisches Lichtschutzmittel enthalten, besonders dann, wenn hohe Anforderungen an die mechanische Beständigkeit des zu schützenden Substrates gestellt werden. Diese dritte Beschichtung kann, je nach gewünschter Schutzwirkung, eine kratz- und abriebbeständige oder eine hydrophobe/oleophobe Beschichtung sein. Als dritte Beschichtung sind bevorzugt anorganische Beschichtungen, hergestellt nach der Lehre aus der EP-A 947 520 (Beispiele 1-9 und 11-14). Hierdurch wird sichergestellt, dass sowohl die Haftung des Schutz-

überzugs auf dem Substrat als auch der Schutzüberzug als Ganzes bei Bewitterung vollständig erhalten bleibt.

- Der erfindungsgemäße Beschichtungsaufbau kann prinzipiell auf beliebige Substrate, wie beispielsweise polymere Substrate, wie Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, ABS, Polyamid oder Polyurethan oder auch auf polymeren Blends wie z.B. Bayblend® (Bayer AG, Leverkusen), Pocan® (Bayer AG, Leverkusen), auf Metalle oder auch Glas aufgebracht werden.
- 10 Die Substrate können beispielsweise auch organische Beschichtungen aufweisen, wenn auf das Substrat inklusive Beschichtung eine anorganisch-organische Hybridbeschichtung oder anorganische Beschichtung appliziert werden soll.
- 15 Werden als oberste Schicht bevorzugt anorganische Beschichtungen eingesetzt, die sich durch eine sehr hohe Abriebbeständigkeit und Kratzfestigkeit sowie eine sehr gute Lösemittelbeständigkeit auszeichnen, ist der erfindungsgemäße Beschichtungsaufbau besonders zur Schutzausrüstung abrieb- und kratzempfindlicher Substrate geeignet.
- 20 Bevorzugte Substrate sind beispielsweise thermoplastische Polymere, wie Polycarbonate, Polymethylmethacrylate, Polystyrol, Polyvinylcyclohexan und dessen Copolymeren, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren oder Polyvinylchlorid bzw. deren Blends, besonders bevorzugt sind transparente polymere Substrate.
- 25 Die Applikation des Alkoxsilylgruppen enthaltenen Zweikomponenten-Polyurethan-Primers und der anorganischen oder organischen Beschichtung oder der anorganisch-organischen Hybridbeschichtung erfolgt nach den in der Beschichtungs-technologie üblichen Applikationsverfahren, wie z.B. Spritzen, Fluten, Tauchen, Schleudern oder Rakeln.
- 30

Bei Einsatz von polymeren Substraten kann die Härtung der Nasslackfilme sowohl für den Primer als auch für die jeweilige funktionelle Beschichtung zwischen Umgebungstemperatur und Erweichungstemperatur des polymeren Substrates erfolgen. Zum Beispiel für Polycarbonat als Substrat liegt der Härtungstemperaturbereich bevorzugt zwischen 20°C und 130°C (Makrolon®, Bayer AG, Leverkusen oder Lexan®, GE Plastics, USA) oder 20 bis 160°C für Apec HT® (Bayer AG, Leverkusen) bei einer Härtungsdauer zwischen 1 Minute und 60 Minuten. Besonders bevorzugt liegt der Härtungstemperaturbereich für Makrolon® zwischen 100°C und 130°C und für Apec HT® zwischen 100°C und 160°C bei einer Härtungsdauer zwischen 30 und 60 Minuten.

Ebenso ist eine Nass- in Nassapplikation möglich, gefolgt von einer einmaligen Härtung im oben genannten Temperatur und Zeitintervall.

- 15 Für spezielle Anwendungen, bei denen z.B. großflächige Substrate aus technischen Gründen nicht einer Härtung im erfindungsgemäßen Temperaturbereich und Zeitintervall zugeführt werden können (z.B. Hausfasadenteile, Schiffsrümpfe, etc.), kann auch eine Aushärtung bei Umgebungstemperatur ausreichend sein.
- 20 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Schutzüberzugs zum Schutz der beschichteten Substrate vor mechanischer Beschädigung und/oder vor Strahlenschädigung, wie UV-Strahlung und/oder vor Verschmutzung. Insbesondere können empfindliche Substrate, wie polymere Untergründe somit wirksam geschützt werden.
- 25 Die Schutzwirkung des erfindungsgemäßen Schutzüberzugs, wie beispielsweise eine hohe mechanische Beständigkeit, bleibt selbst nach intensiver Bewitterung vollständig erhalten. So kann z.B. eine mit dem erfindungsgemäßen Schutzüberzug vor mechanischer Beschädigung und UV-Licht geschützte Polycarbonatplatte mehrere Tage siedendem vollentsalztem Wasser ausgesetzt werden, ohne dass ein Haftungsverlust oder eine optische Veränderung zu erkennen ist. Nach einer 1000 stündigen Bewitte-
- 30

rung in einem UV-A Test mit einer Intensität von 1,35 W/m<sup>2</sup> (ASTM G 154-97, Zyklus 4) ist weder am Substrat noch am Schutzüberzug eine optische Veränderung zu beobachten.

- 5 Damit verfügt der erfindungsgemäße Schutzüberzug über eine ideale Kombination aus sehr hoher Schutzwirkung für das erfindungsgemäß beschichtete Substrat und einer sehr guten Bewitterungsstabilität.

**Beispiele**

In den nachfolgend genannten Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht.

5

Als Lackadditive wurden z.B. Baysilone® OL 17 (Bayer AG, Leverkusen), Tinuvin® 292 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim) und/oder Tinuvin® 1130 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim) verwendet.

10

**Beispiel 1**

N-(3-Trimethoxysilylpropyl)asparaginsäurediethylester wird, entsprechend der Lehre aus US-A 5 364 955, Beispiel 5, durch Umsetzung von äquimolaren Mengen 3-Aminopropyltrimethoxysilan mit Maleinsäurediethylester hergestellt.

15

**Beispiel 2**

20

In einer Standard-Rührapparatur werden 180 g (1 val NCO) eines 100 %igen HDI-Isocyanurates mit einer Viskosität von 1200 mPas (23°C), einer mittleren NCO-Gehalt von 23 % und einer NCO-Funktionalität von 3,2 vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden unter kräftigem Rühren 17,55 g (0,05 mol) N-(3-Trimethoxysilylpropyl)asparaginsäurediethylester aus Beispiel 1 zugetropft und eine Stunde nachgerührt. Das resultierende Additionsprodukt hat einen NCO-Gehalt von 20 %.

25

**Beispiel 3 bis 20**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 2. Tabelle 1 gibt jeweils das verwendete Polyisocyanat und Alkoxy silan in den jeweils eingesetzten Mengen an. Der sich ergebende NCO-Gehalt des Additionsproduktes ist in % angegeben.

30

- Polyisocyanat A HDI-Isocyanurat, 90 %ig in Butylacetat mit einer Viskosität von 600 mPas (23°C), einem mittleren NCO-Gehalt von 19,6 %, einer NCO-Funktionalität von 3,2.
- 5 Polyisocyanat B HDI-Biuret, 75 %ig in Butylacetat mit einer Viskosität von 160 mPas (23°C), einem mittleren NCO-Gehalt von 16,5 % und einer NCO-Funktionalität von 3,8.
- 10 Polyisocyanat C IPDI-Isocyanurat, 70 %ig in Butylacetat mit einer Viskosität von 700 mPas (23°C), einem mittleren NCO-Gehalt von 11,8 % und einer NCO-Funktionalität von 3,2.
- 15 Alkoxy silan 1: N-(3-Trimethoxysilylpropyl)asparaginsäurediethylester aus Beispiel 1
- Alkoxy silan 2: N-Butyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, (Dynasilan® 1189, Fa. Degussa-Hüls AG)
- 20 Alkoxy silan 3: Bis(trimethoxysilylpropyl)amin, (Silques A-1170, Fa. Witec)
- Alkoxy silan 4: N-Methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, (Dynasilan® 1110, Fa. Degussa-Hüls AG)
- 25 Alkoxy silan 5: 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, (Dynasilan® NTNS, Fa. Degussa-Hüls AG)

**Tabelle 1:** Beispiele 3 bis 20

Beispiel	Polyiso-cyanat	Einwaage [g],	Alkoxy-silan	Einwaage [g]	NCO-Ge-halt [%]	Bemerkung * <sup>1</sup>
3	A	216	1	17,55	17,1	---
4	B	255	1	17,55	14,7	---
5	C	178	1	8,78	10,7	---
6	B	50	1	0,7	16,1	---
7	B	50	1	13,8	10,3	---
8	B	100	5	4,7	14,9	
9	B	100	5	9,4	13,5	
10	B	100	5	18,7	11,1	
11	B	100	5	46,7	5,9	60% in BA
12	C	100	2	3,29	10,8	
13	C	100	2	6,5	9,8	
14	C	100	2	13,1	8,3	
15	C	100	2	32,6	3,5	60% in BA
16	B	50	2	2,3	14,9	
17	B	50	4	1,89	15,0	
18	B	100	3	6,69	14,7	
19	C	100	5	3,34	10,8	
20	B	100	1	103,23	1,8	70% in BA

\*<sup>1</sup>) FK.: Festkörpergehalt in Gew.-%, BA: Butylacetat

- 5 Für die erfindungsgemäß verwendeten 2-K-PUR-Bindemittel geeignete Polyole und Hilfsstoffe sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Herstellung der Komponenten B1 bis B5 erfolgt durch beliebiges Zusammengießen der in Tabelle 2 aufgeführten Einzelkomponenten in beliebiger Reihenfolge und anschließendem Durchmischen bei Raumtemperatur.

Polyol 1: Trimethylolpropan

Polyol 2: Schwach verzweigter, hydroxylgruppen-haltiger Polyester 80 %ig  
in BA mit einem Hydroxylgehalt von 3,5 %, einer Säurezahl von  
5 2 mg KOH/g und einer Viskosität von 2800 mPas (23°C)

Polyol 3: Stark verzweigter, hydroxylgruppen-haltiger Polyester, lösemittel-  
frei mit einem Hydroxylgehalt von 8,6 %, einer Säurezahl von 4  
mg KOH/g und einer Viskosität von 850 mPas (23°C, 70 %  
10 MPA)

Polyol 4: Verzweigter, kurzkettiger, Polyester lösemittelfrei mit einem  
Hydroxylgehalt von 16 %, einer Säurezahl von 2 mg KOH/g und  
einer Viskosität von 1900 mPas (23°C)

DAA: Diacetonalkohol

**Tabelle 2:** Polyole und Hilfsstoffe (erfindungsgemäß)

20

	<b>B 1</b>	<b>B 2</b>	<b>B 3</b>	<b>B 4</b>	<b>B 5</b>
Polyol (X) X= 1, 2, 3, 4	12,3 g (1)	15,4 g (2)	11,6 g (2) 3,1 g (3)	3,9 g (2) 9,2 g (3)	12,3 g (4)
Butylacetat	3,1 g	–	0,8 g	2,3 g	3,1 g
Baysilone® OL 17 10%ig in DAA	0,2 g	0,2 g	0,2 g	0,2 g	0,2 g
Tinuvin® 292 10 %ig in DAA	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g
Tinuvin 1130 10%ig in DAA	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g	2,0 g

	<b>B 1</b>	<b>B 2</b>	<b>B 3</b>	<b>B 4</b>	<b>B 5</b>
Zinkoctoat 10%ig in DAA	0,4 g				
DAA	170,5 g				
Äquivalentgewicht	692,0 g	6012,0 g	4835,0 g	3521,0 g	1639,0 g

**Herstellung des Haftvermittlers (Primer)**

5 Bei Raumtemperatur werden jeweils in einem NCO : OH Verhältnis von 1,2 : 1 ein siliziummodifiziertes Polyisocyanat aus Tabelle 1 mit einer der Polyolmischungen A1 bis A5 aus Tabelle 2 zusammengegeben und gemischt. Der erfindungsgemäße Haftvermittler ist applikationsfertig. Entsprechende Kombinationen der Polyolmischung A1 bis A5 und den siliziummodifizierten Polyisocyanaten aus Tabelle 1  
 10 sind möglich. Tabelle 3 enthält beispielhaft für alle sich aus Tabelle 1 und Tabelle 2 ergebenden Kombinationsmöglichkeiten für die Herstellung der Haftvermittler (Primer).

**Tabelle 3: Haftvermittler (Primer)**

15

Beispiel	Polyisocyanat aus Beispiel	Einwaage [g]	Polyolkomponente	Einwaage [g]
21	4	5,7	A2	100
22	8	48,9	A1	100
23	13	8,47	A2	100
24	14	37,3	A 5	100
25	15	30,1	A 3	100
26	18	21	A 5	100
27	12	13,2	A 4	100

### Anwendungsbeispiele

Anhand der folgenden Beispiele wird die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Schutzüberzugs demonstriert.

5

#### **Haftungseigenschaften der erfindungsgemäßen Haftvermittler (Primer) auf Polycarbonat**

10      Beispiel 28

Auf eine Makrolon®-Platte wurde der zuvor hergestellte Primer gemäß Beispiel 21 in Tabelle 3 in einer Schichtdicke von ca. 0,1 µm aufgeschleudert und 60 Minuten bei 130°C gehärtet. Anschließend wurde eine anorganische Beschichtung in einer Schichtdicke von ca. 3 µm aufgeschleudert und 60 Minuten bei 130°C ausgehärtet. Zur Herstellung der organisch modifizierten anorganischen Beschichtung werden Rohstoffe aus den Beispielen 4 und 12 aus der EP-A 0 947 520 eingesetzt. Dazu wurde wie folgt vorgegangen:

20      8,4 g D4-Diethoxid, 15,9 g Tetraethoxysilan und 19,9 g 1-Methoxy-2-propanol werden in einem Kolben vorgelegt und vermischt. Danach werden bei Raumtemperatur 2,0 g 0,1 N p-Toluolsulfönsäure zugegeben und 30 Minuten gerührt bevor weitere 2,0 g 0,1 N p-Toluolsulfonäure zugegeben werden und weitere 60 Minuten gerührt wird (Vorhydrolysat). Parallel dazu werden in einem weiteren Kolben 4,8 g Aluminium-sec-butylat in 1,5 g 1-Methoxy-2-propanol gelöst und unter Eiskühlung mit 2,5 g Acetessigester versetzt. Der so hergestellte Aluminium-Komplex wird bei Raumtemperatur dem Vorhydrolysat zugesetzt und weitere 2,9 g 0,1 N p-Toluolsulfönsäure zugegeben. Nach 30 Minuten Rührzeit ist die Beschichtungslösung applikationsfertig.

25

30

Beispiel 29

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 28. Es wurde jedoch der erfindungsgemäße Haftvermittler aus Beispiel 23 (siehe Tabelle 3) in einer Schichtdicke von ca. 0,1 µm aufgeschleudert. Ferner wurde anstatt der in Beispiel 28 beschriebenen anorganischen Beschichtung folgender Lack analog aufgetragen:

Zunächst wurden 29,5 g Aluminium-sec.-butylat in 5,9 g 1-Methoxy-2-propanol gelöst und mit 15,6 g Acetessigester bei Raumtemperatur komplexiert. Diese Lösung wurde dann auf 40 bis 80°C erwärmt und schließlich 17,3 g D4-Silanol (EP-A 0 947 520 A1) gelöst in 31,8 g 1-Methoxy-2-propanol unter ständigem Rühren zugegeben (Aluminium/D4-Silanol-Precursor). Parallel dazu wurden 58,0 g Tetraethoxysilan (TEOS) in 50,3 g n-Butanol gelöst und mit 5,0 g 0,1 N p-Toluolsulfonsäure versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt (Vorhydrolysat). Im Anschluß daran wurde das Vorhydrolysat mit dem auf Raumtemperatur abgekühlten Aluminium/D4-Silanol-Precursor unter Rühren vermischt und die Lösung eine weitere Stunde gerührt. Danach wurden 105,9 g nano-Zinkoxid-Dispersion (30 Gew.-% ZnO), 5,0 g p-Toluolsulfonsäure (0,1 N) oder 5,0 g demineralisiertes H<sub>2</sub>O und 58,9 g D4-Silanol als 35%ige Lösung in 1-Methoxy-2-propanol zugegeben und das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Die nano-Zinkoxid-Dispersion wurde wie folgt hergestellt:

590 g Zinkacetat-Dihydrat wurden bei Raumtemperatur in einem 6L-Kolben in 2 000 g Methanol (MeOH) p.a. verrührt. Das Zinkacetat löste sich nicht vollständig auf. Parallel dazu wurde eine Kaliumhydroxidlösung (KOH-Lösung) aus 296,1 g KOH p.a. (86,6 %) in 1 000 g MeOH p.a. unter Kühlung angesetzt. Nun wurden 100 ml der KOH-Lösung zu der Zinkacetat-Lösung hinzugegeben. Dabei ging der bisher ungelöste Teil des Zinkacetats in Lösung. Dann wurde der Rest der KOH-Lösung in einem Schwung dazugegeben. Es entstand sofort eine voluminöse, weiße Fällung, die nach etwa 70 min Rührzeit transluzent wurde. Nun wurde das Sol über 25 min bis zum Sieden erhitzt, die Heizquelle dann ausgeschaltet. Nach Stehen

über Nacht hatte sich ein weißer Bodensatz gebildet. Nach Aufröhren wurde der Bodensatz abzentrifugiert (30 min., 5 000 U/min.). Es wurden 295,9 g eines gelartigen Rückstandes erhalten, dessen röntgendiffraktometrische Untersuchung als einzige kristalline Phase Zinkoxid zeigte. Der gelartige Rückstand wurde mit 439,3 g 5 Methylenechlorid versetzt und solange geschüttelt, bis der Bodensatz vollständig in Dispersion gegangen war.

Vergleichbeispiel 1

10 Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 28. Es wurde als Haftvermittler 3-Aminopropyltrimethoxysilan eingesetzt, ein aus dem Stand der Technik bekannter Primer für Polycarbonat, und in einer Schichtdicke von ca. 0,1 µm aufgeschleudert

Vergleichbeispiel 2

15 Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 29. Es wurde als Haftvermittler 3-Aminopropyltrimethoxysilan in einer Schichtdicke von ca. 0,1 µm aufgeschleudert

Vergleichbeispiel 3

20 Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 28. Es wurde anstelle des Primers ein nicht siliziummodifiziertes Polyisocyanat als Vernetzer eingesetzt. Hierzu wurden (in einem NCO : OH Verhältnis von 1,2 : 1) 100 g der Polyolkomponente A 2 aus Tabelle 2 mit 7,2 g einer 70 %igen Lösung in Butylacetat eines IPDI-Isocyanurates einem mittleren NCO-Gehalt von 11,8 % und einer NCO-Funktionalität von 3,2 und einer 25 Viskosität von 700 mPas (23°C) verrührt und in einer Schichtdicke von ca. 0,1 µm aufgeschleudert.

Vergleichbeispiel 4

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 29. Es wurde statt des Primers ein nicht silizium-modifiziertes Polyisocyanat als Vernetzer eingesetzt. Hierzu wurden (in einem NCO : OH Verhältnis von 1,2 : 1) 100 g der Polyolkomponente A 2 aus Tabelle 2 mit 7,2 g einer 70 %igen Lösung in Butylacetat eines IPDI-Isocyanurates einem mittleren NCO-Gehalt von 11,8 % und einer NCO-Funktionalität von 3,2 und einer Viskosität von 700 mPas (23°C) verrührt und in einer Schichtdicke von ca. 0,1 µm aufgeschleudert.

10

Vergleichbeispiel 5

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 28. Es wurde statt des Primers ein nicht silizium-modifiziertes Polyisocyanat als Vernetzer eingesetzt. Hierzu wurden (in einem NCO : OH Verhältnis von 1,2 : 1) 100 g der Polyolkomponente A 2 aus Tabelle 2 mit 5,1 g einer 75 %igen Lösung in Butylacetat eines HDI-Biurets mit einem mittleren NCO-Gehalt von 16,5 % und einer NCO-Funktionalität von 3,8 und einer Viskosität von 160 mPas (23°C) verrührt und in einer Schichtdicke von ca. 0,1 µm aufgeschleudert.

15

Vergleichbeispiel 6

20

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 29. Es wurde statt des Primers ein nicht silizium-modifiziertes Polyisocyanat als Vernetzer eingesetzt. Hierzu wurden (in einem NCO : OH Verhältnis von 1,2 : 1) 100 g der Polyolkomponente A 2 aus Tabelle 2 mit 5,1 g einer 75 %igen Lösung in Butylacetat eines HDI-Biurets mit einem mittleren NCO-Gehalt von 16,5 % und einer NCO-Funktionalität von 3,8 und einer Viskosität von 160 mPas (23°C) verrührt und in einer Schichtdicke von ca. 0,1 µm aufgeschleudert.

25

Die gemäß der Beispiele 28 und 29 sowie der Vergleichsbeispiele 1 bis 6 beschichteten Makrolon®-Platten wurden bewittert und anschließend auf Haftung überprüft. Hierzu wurde je eine Platte 8 Stunden bei 100 °C in demineralisiertem Wasser gelas-

gert. Eine weitere Probe wurde 14 Tage bei 65 °C in demineralisiertem Wasser gelagert. Des weiteren wurde je eine Platte 1000 h gemäß ASTM G 154-97 Zyklus 4 bewittert. Nach der Bewitterung wurde die Haftung mittels Gitterschnitt DIN EN ISO 2409 geprüft. Die Ergebnisse der Gitterschnittpfung nach Bewitterung ist in Tabelle 4 zusammengestellt.

**Tabelle 4:** Gitterschnitt gemäß DIN EN ISO 2409 nach Bewitterung

Beispiel	Grund-haftung	Haftung nach 8 h Auslagerung in demineralisiertem Wasser bei 100°C	Haftung nach 14 h Auslagerung in demineralisiertem Wasser bei 65°C	Haftung nach 1000 h Bewitterung gemäß ASTM G 154-97 Zyklus 4
28	0	0	0	---
29	0	0	0	0
Vergleichs-beispiele				
1	0	5	5	---
2	0	5	5	5
3	5	---	---	---
4	5	---	---	---
5	0	5	5	---
6	0	5	5	5

### Gitterschnitt-Kennwert:

10 keinerlei Ablösungen: (0) nicht durchgeführt: (---)  
vollständige Ablösung: (5)

**Tabelle 5:** Taber-Werte

	Beispiel 28	Vergleichsbeispiel 5	Unbeschichtete Makrolon®-Platte
Streulichtzunahme ( $\Delta$ Haze) gemäß ASTM D 1002 nach Verkratzung gemäß ISO 3537, 500 g pro Rad, CS10F-Steine, 1000 Zyklen	10 %	50 %	54 %

Die Tabellen 4 und 5 demonstrieren die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Schutzüberzugs. Polymere Substrate, wie z.B. Polycarbonat können wirksam vor Umwelteinflüssen und vor mechanischer Beschädigung geschützt werden. Die Vergleichsbeispiele zeigen entweder eine geringere Bewitterungsstabilität und/oder bieten einen geringeren Schutz vor mechanischer Beschädigung.

**Patentansprüche**

1. Schutzüberzug enthaltend mindestens einen zweischichtigen Beschichtungsaufbau, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Beschichtung aus einem Alkoxysilylgruppen enthaltenen Zweikomponenten-Polyurethan-Haftvermittler (Primer) und die zweite Beschichtung aus einer anorganischen oder organischen Beschichtung oder einer anorganisch-organischen Hybridbeschichtung besteht.
- 10 2. Schutzüberzug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Beschichtung ein Zweikomponenten-Polyurethan-Haftvermittler enthaltend
  - I) eine Härterkomponente (A), enthaltend ein Additionsprodukt aus mindestens einem organischen Polyisocyanat (B) mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,5 bis 5,0 und einen Isocyanatgehalt von 8 bis 27 Gew.-% und einem Alkoxsilan (C) mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe der allgemeinen Formel (I)
- 20 Q-Z-SiX<sub>a</sub>Y<sub>3-a</sub> (I),  
in welcher
- 25 Q eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe, bevorzugt OH, SH oder NHR<sub>1</sub>, wobei R<sub>1</sub> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppe oder C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe oder für -Z-SiX<sub>a</sub>Y<sub>3-a</sub> steht,
- Z eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylengruppe, bevorzugt eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppe,
- 30 X eine hydrolysierbare Gruppe, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkoxy,

Y gleiche oder verschiedene C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen und

a eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet,

5

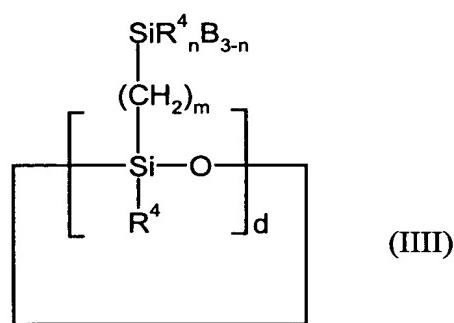
und

II) ein gegenüber Isocyanatgruppen reaktives Lackharz (D) ist.

10 3. Schutzüberzug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Beschichtung aus einer anorganischen oder anorganisch-organischen Hybridbeschichtung besteht.

15 4. Schutzüberzug nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Beschichtung eine organisch modifizierte anorganische Beschichtung ist.

20 5. Schutzüberzug nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die organisch modifizierte Beschichtung mindestens ein multifunktionelles, cyclisches Carbosiloxan der allgemeinen Formel (III),



in welcher

R<sup>4</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe und/oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe, wobei R<sup>1</sup> innerhalb des Moleküls gleich oder ungleich sein kann,

5 B für ein Rest ausgewählt aus der Gruppe OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-Acyloxy, bevorzugt OH, Methoxy oder Ethoxy steht,

d 3 bis 6,

n 0 bis 2 und

10 m 2 bis 6 ist,

und/oder dessen (Teil)kondensationsprodukt enthält.

15 6. Verfahren zur Herstellung des Schutzüberzuges nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf ein Substrat in einem ersten Schritt ein Alkoxy-silylgruppen enthaltener Zweikomponenten-Polyurethan-Haftvermittler (Primer) und in einem zweiten Schritt eine anorganische oder organische Beschichtung oder anorganisch-organischen Hybridbeschichtung aufgebracht wird und gegebenenfalls in einem weiteren Schritt eine dritte Beschichtung darauf appliziert wird.

20 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe der polymeren Substrate, Metall- oder Glassubstrate.

25 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe von Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylcyclohexan, Polymid, ABS oder deren Blends.

9. Verwendung des Schutzüberzugs nach Anspruch 1 zum Schutz der beschichteten Substrate vor mechanischer Beschädigung und/oder vor Strahlenschädigung und/oder vor Verschmutzung.
- 5      10. Substrate, enthaltend mindestens einen Schutzüberzug gemäß der Ansprüche 1 bis 6.

**Schutzüberzug mit zweischichtigem Beschichtungsaufbau**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung betrifft Schutzüberzüge mit mindestens zweischichtigem Beschichtungsaufbau, wobei die erste Beschichtung einen Haftvermittler auf Basis eines Alkoxysilylgruppen enthaltenen Zweikomponenten-Polyurethanbindemittels und die zweite Beschichtung eine anorganische Beschichtung enthält, ein Verfahren zur Herstellung dieser Schutzüberzüge und deren Verwendung.